



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 09 528 A 1**

⑤① Int. Cl.⁵:
C 08 L 89/00
C 08 J 5/18
C 08 J 3/24
C 09 J 7/02
B 32 B 9/06
B 65 D 65/46
A 22 C 13/00
// C08J 3/18

⑳ Aktenzeichen: P 43 09 528.3
㉔ Anmeldetag: 24. 3. 93
㉕ Offenlegungstag: 29. 9. 94

DE 43 09 528 A 1

㉚ Anmelder:
Metzger, Wolfgang, 99425 Weimar, DE

㉛ Vertreter:
Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal
Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob,
P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Meister, W., Dipl.-Ing.; Hilgers, H., Dipl.-Ing.;
Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Ehnold, A.,
Dipl.-Ing.; Schuster, T., Dipl.-Phys.; Goldbach, K.,
Dipl.-Ing.Dr.-Ing.; Aufenanger, M., Dipl.-Ing.;
Klitzsch, G., Dipl.-Ing.; Vogelsang-Wenke, H.,
Dipl.-Chem. Dipl.-Biol.Univ. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte,
80538 München

㉜ Erfinder:
gleich Anmelder

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉞ Folie oder Folienschlauch aus Casein, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

㉟ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Folie oder eines Folienschlauches aus Casein durch
a) Vermischen einer wäßrigen Lösung, enthaltend mindestens eine teilweise flüchtige Carbonsäure, mindestens einen Weichmacher sowie entionisiertes Wasser, mit Casein, und Quellenlassen der Mischung;
b) Verformen der in a) enthaltenen gequollenen Mischung bei Temperaturen von 60°C bis 100°C zu einer Folie oder einem Folienschlauch;
c) Verfestigen der Folie oder des Folienschlauches durch Behandeln mit einer wäßrigen Härtungslösung und gegebenenfalls durch kalte Räucherung; und
d) Trocknen der Folie oder des Folienschlauches.
Folien bzw. Folienschläuche, die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich sind, weisen ausgezeichnete Verpackungseigenschaften auf und sind biologisch abbaubar. Sie sind insbesondere geeignet zur Verwendung als eßbare Darmhülle von Wurstwaren, Verpackungsmaterial für nicht-hygroskopische, pulverige oder fetthaltige Produkte, sowie für Tabletten und aromahaltige trockene Produkte, bei der Herstellung von Samenbändern und Klebebändern und zur Kaschierung von Papier.

DE 43 09 528 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 94 408 039/226

9/37

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Folie oder einen Folienschlauch aus Casein, ein Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren Verwendung als Verpackungsmaterial.

Folien werden in vielen Wirtschaftsbereichen verwendet, wie für Abdichtungszwecke, als elektrische Isolierungen, Trägermaterialien für funktionelle Schichten und insbesondere als Verpackung. Als Verpackungsmaterial dienen Folien sowohl für Nahrungs- und Genußmittel als auch für Non-Food-Artikel. Hierbei werden vor allem Säcke, Beutel, Tuben und Kissen aus Flach- oder Schlauchfolien hergestellt, und Dosen, Becher und Schalen aus dickeren Folien im Tiefziehverfahren. Auch als Schrumpffolie, Skin-Verpackung oder auch nur als Banderole oder Aufreißband werden Folien vielfältig verwendet (Ullmann Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 11, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1976, 2. Auflage).

Folien können aus einer Vielzahl von Rohstoffen gefertigt werden, wie beispielsweise aus Zellulosehydrat (Zellophan), Zelluloseestern organischer Monocarbonsäuren, Polyethylen niederer Dichte, Polypropylen, Polyisobutylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid (Hart-PVC-Folien und Weich-PVC-Folien), Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polytetrahalogenethylen, Polymethylmethacrylat, Polyamid, Polyester, Polycarbonat, Polysulfon und Polyimid. Die Eigenschaften dieser Folien sind unterschiedlich, weswegen sie auch zur Verpackung von verschiedensten Artikeln unter verschiedensten Bedingungen eingesetzt werden. Somit ist z. B. unbehandeltes Zellophan glasklar, glänzend, sehr wasserdampfdurchlässig, unbeständig gegen Wasser, aber beständig gegen Fett und Öl, nicht siegelbar, klebbar, geruchs- und geschmacksneutral. Zellophan ist zur Nahrungsmittelverpackung nach dem Lebensmittelgesetz zugelassen und wird insbesondere dort verwendet, wo gegen Staub und Berührung geschützt werden soll. Andererseits sind Weich-PVC-Folien unter anderem ein- und weiterreißfest, prägbar, beständig gegen die meisten anorganischen und organischen Chemikalien, in hohem Maß alterungsbeständig, weitgehend wasser-, licht- und wetterbeständig, und sie besitzen eine geringe Gas- und Wasserdampfdurchlässigkeit. Weich-PVC-Folien sind deshalb vor allem zur Verwendung als Verpackungsfolien, Baufolien, Abdeckfolien und zur Veredelung von Holzoberflächen geeignet.

Die Herstellungsverfahren für solche Folien können grundsätzlich in zwei Verfahrensgruppen eingeteilt werden:

Herstellung durch Gieß- und Spinnverfahren einerseits und Herstellung durch thermoplastische Verfahren andererseits. Beim Gieß- und Spinnverfahren werden die Rohstoffe in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und durch eine schlitzförmige Düse in die Folienform gebracht. Bei der thermoplastischen Verformung wird das Ausgangsmaterial im plastischen Zustand in der Wärme unter Aufbringung von Kräften in die Folienform gebracht. Dies kann durch Walzen, Spritzen, Blasen, Schmelzen und Recken geschehen. Die thermoplastische Verformung ist vorteilhaft, da sie zur Herstellung von Folien jeglicher Dicke, vor allem für sehr dünne Folien, geeignet ist. Eine thermoplastische Verformung ist dann möglich, wenn die verwendeten Rohstoffe zwischen Raumtemperatur und ihrer Zersetzungstemperatur einen genügend breiten plastischen Zustand durchlaufen oder sich aus der Schmelze verarbeiten lassen.

Einzelheiten der Folienherstellung durch thermoplastische Verformung sind in Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 11, Seite 675—677, Verlag Chemie Weinheim/Bergstraße, 1976, 4. Auflage, beschrieben.

Unter dem Gesichtspunkt des Umweltschutzes wird heute eine Verringerung des Anteils von Folien im Müll angestrebt. Der gewichtsmäßige Anteil von Folien im Hausmüll beträgt ca. 1 bis 2%. Vor allem in jüngster Zeit wurde es daher versucht, Folien aus synthetischen und/oder umweltschädlichen Rohstoffen durch biologisch abbaubare Folien, vorzugsweise auf Basis eines Naturprodukts, zu ersetzen. Eine Verpackung für Nahrungs- und Genußmittel aus verrottbarem, porösem Material ist beispielsweise aus der DE-A-36 43 199 bekannt. Hierbei sind an mindestens einem Teil der Innenwandung der Verpackung zur Abdichtung mindestens zwei verschiedene Imprägnierungen auf Fettbasis vorgesehen, von denen mindestens eine eine Grundierung und mindestens eine andere eine geschlossene Deckglasur ist, wobei mindestens eine Deckglasur frei von Saccharose ist. Bei einer speziellen Ausführungsform enthält die Deckglasur einen feinteiligen Feststoff, der mindestens teilweise aus Casein bestehen kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines Folienmaterials, das als Hauptbestandteil einen natürlichen und ökologisch unbedenklichen Stoff enthält, das biologisch abbaubar ist und zur Verwendung als Verpackungsmaterial im weitesten Sinne geeignet ist, zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß mit einem Verfahren zur Herstellung einer Folie oder eines Folienschlauchs aus Casein gelöst, das **dadurch gekennzeichnet** ist, daß es die folgenden Stufen umfaßt:

- a) Vermischen einer wäßrigen Lösung, enthaltend mindestens eine teilweise flüchtige Carbonsäure, mindestens einen Weichmacher sowie entionisiertes Wasser, mit Casein, und Quellenlassen der Mischung;
- b) Verformen der in a) erhaltenen gequollenen Mischung bei Temperaturen von 60°C bis 100°C zu einer Folie oder einem Folienschlauch;
- c) Verfestigen der Folie oder des Folienschlauchs durch Behandeln mit einer wäßrigen Härtungslösung und gegebenenfalls durch kalte Räucherung; und
- d) Trocknen der Folie oder des Folienschlauchs.

Casein ist wichtigster Eiweiß-Bestandteil der Milch und leicht erhältlich, indem man Milch bis auf einen Fettgehalt von 0,05 bis 0,2% entrahmt, die auf 45°C vorgewärmte Milch mit Säuren (Schwefelsäure, Milchsäure, Salzsäure) vermischt, und auf einen pH-Wert von 4,6 (isoelektrischer Punkt des Caseins) einstellt, worauf das Casein (Säurecasein) gerinnt und somit abtrennbar ist. Labcasein wird mit Labfermenten bei etwa 35 bis 37°C, oft unter Zusatz von Calciumchlorid, gefällt. Nach Trennung der festen von den flüssigen Bestandteilen (Molke) wird das Casein verschiedenen Wasch- und Trocknungsvorgängen durch Abpressen unterworfen und schließlich bei 50 bis 80°C getrocknet, bis der Wassergehalt auf weniger als 10% abgesunken ist. Unter Verwendung dieses Verfahrens kann beispielsweise aus 30 l Magermilch ca. 1 kg Casein gewonnen werden. Einzelheiten der Caseinherstellung bzw. -gewinnung sind in Ind. Ing. Chem. 44, 1257—1268 (1952) beschrieben. Somit ist Casein als Ausgangsmaterial für das erfindungs-

gemäße Verfahren allgemein verfügbar.

Für die vorliegende Erfindung ist sowohl Säure- als auch Labcasein geeignet.

Es ist bevorzugt, daß als Casein Caseinpulver mit einer Korngröße von 0,1 bis 1 mm, vorzugsweise 0,2 bis 0,5 mm verwendet wird. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist es weiterhin einen Wassergehalt von 10 bis 12% auf.

Die wäßrige Lösung, enthaltend mindestens eine teilweise flüchtige Carbonsäure, mindestens einen Weichmacher, sowie entionisiertes Wasser, die mit Casein in Stufe a) des erfindungsgemäßen Verfahrens vermischt wird, enthält als Carbonsäure vorzugsweise Essigsäure, Ameisensäure und/oder Propionsäure, wobei Essigsäure besonders bevorzugt verwendet wird. Als Weichmacher wird beispielsweise ein Polyalkohol, vorzugsweise Glycerin, verwendet. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die wäßrige Lösung 21 bis 100 g Carbonsäure(n), 100 bis 300 g Weichmacher und 400 bis 500 g entionisiertes Wasser, pro 1000 g Casein. Temperaturen von 0 bis 20°C für die wäßrige Lösung sind besonders geeignet.

Beim Vermischen der wäßrigen Lösung mit Casein gemäß Stufe a) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es vorteilhaft, wenn Casein in einem bewegten Zustand gehalten wird. Dies kann beispielsweise durch Rühren von Caseinpulver in einer Mischtrommel oder Aufbringen von Casein auf ein bewegtes Förderband, während die wäßrige Lösung aufgesprüht wird, geschehen.

Die erhaltene Mischung aus Casein und der wäßrigen Lösung wird in Stufe a) des erfindungsgemäßen Verfahrens 30 bis 90 min, vorzugsweise etwa 60 min, quellengelassen. Anschließend wird die gequollene Vermischung bei Temperaturen von 60°C bis 100°C, vorzugsweise 80 bis 90°C, zu einer Folie oder einem Folienschlauch verformt. Hierfür ist es bevorzugt, die gequollene Mischung durch einen Spalt beliebiger Dicke, je nach Verwendungszweck der erhaltenen Folie, zu extrudieren. Beispielsweise können am Extruder Wandstärken für ebene Folien von 0,1 bis 1 mm und für Folienschläuche von 0,1 bis 0,3 mm eingestellt werden.

Das Verfestigen der in Stufe b) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Folie bzw. des Folienschlauchs erfolgt in Stufe c) des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Behandlung mit einer wäßrigen Härtungslösung und ggf. durch kalte Räucherung. Die folgenden zwei wäßrigen Härtungslösungen sind hierbei bevorzugt: Eine wäßrige Lösung, enthaltend entionisiertes Wasser, Ammoniumhydroxid, Calciumacetat und mindestens einen Gerbstoff; eine wäßrige Lösung, enthaltend entionisiertes Wasser, Ammoniumhydroxid und Calciumacetat. Da die letztere keinen Gerbstoff enthält, ist bei der Verfestigung der Folie bzw. des Folienschlauchs eine anschließende kalte Räucherung der Folie bzw. des Folienschlauchs erforderlich.

Als wäßrige Härtungslösung, umfassend den Gerbstoff, eignet sich insbesondere eine wäßrige Lösung, die 3 bis 6 Gew.-% 30%iges Ammoniumhydroxid, 2 bis 6 Gew.-% Calciumacetat und 2 bis 5 Gew.-% Gerbstoff enthält. Erfindungsgemäß bevorzugte Gerbstoffe sind Glutardialdehyd, Alaun, vorzugsweise Kaliumaluminiumbisulfat, und pflanzliche Gerbstoffe, wie vorzugsweise Tannine. Diese können einzeln oder als Gemisch daraus verwendet werden.

Sowohl der wäßrigen Härtungslösung, umfassend einen Gerbstoff, als auch der wäßrigen Härtungslösung ohne Gerbstoff, kann Glycerin und Calciumhydroxid zugesetzt sein. Es ist bevorzugt, daß Glycerin in einer

Menge von 5 bis 15 Gew.-% der wäßrigen Härtungslösung und Calciumhydroxid in einer Menge von 0,05 bis 0,1 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-%, zugefügt wird. Jede der wäßrigen Härtungslösungen wird bevorzugt mit einer Temperatur von nicht mehr als 30°C, insbesondere von 0 bis etwa 5°C, verwendet.

Um beim Trocknen der Folie in Stufe d) des erfindungsgemäßen Verfahrens eine durch die sich während des Trocknungsprozesses aufbauende Spannung eventuell verursachte Verformung bzw. ein Wellen zu verhindern, wird die Folie während des Trocknens vorzugsweise auf ein Edelstahlband aufgebracht. Weiterhin erfolgt durch das Aufbringen der Folie auf Edelstahlband eine Art Nachrecken, die zu einer noch besseren Verfestigung der Folie führt.

Es ist bevorzugt, die Trocknung in Stufe d) bis zu einem Wassergehalt von 20 bis 25% der Folie bzw. des Folienschlauchs durchzuführen.

Bevorzugt wird die ebene Folie mit einer Wandstärke von 0,1 bis 1 mm und der Folienschlauch mit einer Wandstärke von 0,1 bis 0,3 mm mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Folien oder Folienschläuche aus Casein sind insbesondere durch eine hohe Festigkeit sowie biologische Abbaubarkeit gekennzeichnet. Weiterhin weisen die Folien bzw. Folienschläuche eine gute Transparenz auf und sie können einseitig verschweißt, kaschiert oder verformt werden. Schließlich wurde auch festgestellt, daß mit ihnen Aromastoffe von Nahrungsmitteln, wenn die Folien bzw. Folienschläuche zur Verpackung von Nahrungsmitteln verwendet werden, ausgezeichnet konserviert werden.

Folien bzw. Folienschläuche gemäß der vorliegenden Erfindung sind insbesondere als eßbare Darmhüllen von Wurstwaren, als Verpackungsmaterial für nicht-hygroskopische, pulverige Produkte, wie Kaffee, Tee und Gewürze, oder fetthaltige Produkte, wie Schmalz, Talg und fette Öle, sowie für Tabletten und aromahaltige trockene Produkte, als Samenbänder und Klebebänder und zur Kaschierung von Papier verwendbar.

Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung.

Herstellungs- und Verwendungsbeispiele

1. Verpackungsfolie für gemahlenen Kaffee

Auf 100 g gekörntes Caseinpulver (Korngröße bis 0,5 mm) wurde eine 5°C kalte Lösung, bestehend aus 28 g Essigsäure (98%ig), 180 g Glycerin und 450 g entionisiertem Wasser, unter ständiger Bewegung der Caseinkörner in einer Mischtrommel aufgesprüht und unter Bewegung mindestens 90 min quellengelassen. Hiernach wurde die erhaltene Mischung bei 75 bis 80°C im Extruder plastifiziert und durch einen Spalt von 1,1 × 400 mm ausgetragen, bevor das extrudierte Material bei 30 bis 35°C zur Glättung um 1/15 seiner Länge verlängert bzw. vorgereckt wurde. Anschließend wurde das durch Recken geglättete Folienband auf ein kontinuierlich laufendes, endloses Edelstahlband aufgebracht und die Folie bei einer Temperatur von 1°C mit einer Lösung aus 100 g Glycerin, 50 g Calciumacetat, 9 g Calciumhydroxid, 40 g Tannin, 50 g Ammoniumhydroxid (30%ig) und entionisiertem Wasser (ad 1000 g) gehärtet bzw. verfestigt. Schließlich wurde die Folie auf dem Edelstahlband mit einem Luftstrom von 30 bis 35°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60 bis 70% bis zu

einem Wassergehalt von 25% getrocknet, die Folie vom Edelstahlband abgezogen und nochmals um 1/50 seiner Länge nachgereckt.

Die erhaltene Folie wurde zu einem offenen Beutel geformt, die unbehandelte Seite wurde verschweißt und der gemahlene Kaffee wurde eingefüllt, wonach die Öffnung ebenfalls verschweißt wurde.

2. Verpackungsfolie für Tabletten und Dragees

Auf 1000 g gekörntes Caseinpulver (Korngröße bis 0,2 mm) wurde eine 8°C kalte Lösung aus 30 g Essigsäure (98%) 120 g Glycerin und 500 g entionisiertem Wasser unter ständigem Bewegen der Caseinkörner in einer Mischtrommel aufgesprüht und unter Bewegung mindestens 60 min quellengelassen. Die so erhaltene Mischung wurde bei 70 bis 75°C im Extruder plastifiziert und durch einen Spalt von 0,7 × 400 mm ausgetragen. Zur Glättung wurde das Folienband bei 30 bis 35°C um 1/20 seiner Länge gereckt (vorgereckt) und anschließend wurde das geglättete Folienband auf ein kontinuierlich laufendes, endloses Edelstahlband aufgebracht. Um die Folie zu härten (verfestigen), wurde sie mit einer 3°C kalten Lösung aus 100 g Glycerin, 40 g Calciumacetat, 9 g Calciumhydroxid, 30 g Tannin, 40 g Ammoniumhydroxid (30%ig) und entionisiertem Wasser (ad 1000 g) vollflächig besprüht. Nach erfolgter Besprühung wurde die Folie auf dem Edelstahlband mit einem Luftstrom von 30°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60 bis 70% bis zu einem Wassergehalt von 20% getrocknet. Hiernach wurde die Folie vom Edelstahlband abgezogen und um 1/100 seiner Länge nachgereckt.

Die erhaltene Folie wurde in Behältnisse nach Form und Größe der zu verpackenden Tabletten und Dragees oder Kapseln gezogen, mit den Tabletten, Dragees oder Kapseln gefüllt und mit einer Deckfolie, z. B. aus Papier, verschweißt, wobei die angegebene Folienseite nach außen zeigte.

3. Herstellung von Samenfolien

Eine Folie wurde wie in Beispiel 2 beschrieben hergestellt, mit der Ausnahme, daß anstelle von Tabletten, Dragees oder Kapseln Samen in die Behältnisse eingefüllt und mit einer ebenen Deckfolie aus Papier versehen verschweißt wurden.

4. Herstellung abwaschbarer Tapeten

Auf 1000 g gekörntes Casein (Korngröße 0,3 mm) wurde eine 5°C kalte Lösung aus 25 g Essigsäure (28%ig), 300 g Glycerin und 400 g entionisiertem Wasser unter ständiger Bewegung der Caseinkörner in einer Mischtrommel aufgesprüht und unter Bewegung 80 min quellengelassen. Hiernach wurde die quellengelassene Mischung bei 80 bis 85°C im Extruder plastifiziert und durch einen Spalt von 0,8 × 400 mm ausgetragen. Zur Glättung des Folienbandes wurde es um 1/20 seiner Länge bei 30 bis 35°C vorgereckt und anschließend auf ein kontinuierlich laufendes, endloses Edelstahlband aufgebracht. Hiernach wurde die Folie mit einer Härtungslösung von 2°C aus 150 g Glycerin, 30 g Calciumacetat, 8 g Calciumhydroxid, 20 g Kaliumaluminiumbifluorid, 30 g Ammoniumhydroxid (30%ig) und entionisiertem Wasser (ad 1000 g) verfestigt. Nach der Besprühung wurde die Folie auf dem Edelstahlband mit einem Luftstrom von 30°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60 bis 70% bis zu einem Wassergehalt von 25%

getrocknet, vom Edelstahlband abgezogen und um 1/80 seiner Länge nachgereckt.

Mit der erhaltenen Folie wurden Tapeten kaschiert. Diese lassen sich mit Wasser oder wäßrigen Lösungen von Fleckensalz säubern, weswegen sich der Einsatz dieser Tapeten in stark frequentierten Räumen oder Küchen anbietet.

5. Herstellung von Glanzetiketten

Eine Folie wurde wie in Beispiel 4 beschrieben hergestellt und auf Papieretiketten aufkaschiert. Diese Etiketten konnten bei Wiederverwendung von den Behältnissen, auf die sie aufgeklebt waren, von diesen wie normale Papieretiketten abgelöst werden.

6. Herstellung eines Darmfoliens Schlauches

Auf 1000 g gekörntes Caseinpulver (Korngröße bis 0,1 mm) wurde eine Lösung (15°C) aus 35 g Essigsäure (28%), 220 g Glycerin und 450 g entionisiertem Wasser unter ständiger Bewegung der Caseinkörner in einer Mischtrommel aufgesprüht und unter Bewegung mindestens 40 min quellengelassen. Die gequollene Mischung wurde bei 85 bis 90°C im Extruder plastifiziert und durch ein Ringdüsenwerkzeug (Spaltdurchmesser: 0,3 mm, Ringdüsendurchmesser: 50 mm) vertikal ausgetragen. Der extrudierte Folienschlauch wurde mit einer auf 0°C gekühlten Lösung aus 130 g Glycerin, 50 g Calciumacetat, 9 g Calciumhydroxid, 490 g entionisiertem Wasser, 50 g Ammoniumhydroxid (30%) und Kochsalz (bis zur Sättigung) behandelt. Hiernach wurde der Folienschlauch 10 min lang in einem kaltbetrieblenen Räucherschrank (30 bis 35°C, aushärten gelassen und anschließend um 1/100 seiner Länge zur Erhöhung der Fertigkeit gereckt.

Zur Fertigung von Würsten wurde der so erhaltene Folienschlauch mit Wasser benetzt und auf die Vorrichtung eines Wurstfüllautomaten, wie er bei der Wurstherstellung herkömmlich verwendet wird, aufgezogen, Wurst wurde eingefüllt und Würste wurden herkömmlich fertiggestellt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Folie oder eines Folienschlauchs aus Casein, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Stufen umfaßt:

- Vermischen einer wäßrigen Lösung, enthaltend mindestens eine teilweise flüchtige Carbonsäure, mindestens einen Weichmacher sowie entionisiertes Wasser, mit Casein, und Quellenlassen der Mischung;
- Verformen der in a) erhaltenen gequollenen Mischung bei Temperaturen von 60°C bis 100°C zu einer Folie oder einem Folienschlauch;
- Verfestigen der Folie oder des Folienschlauchs durch Behandeln mit einer wäßrigen Härtungslösung und gegebenenfalls durch kalte Räucherung; und
- Trocknen der Folie oder des Folienschlauchs.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vermischen in Stufe a) durch Aufsprühen der wäßrigen Lösung auf das Casein erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch ge-

kennzeichnet, daß die Mischung in Stufe a) 30 min bis 90 min, vorzugsweise etwa 60 min, quellengelassen wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbonsäure Essigsäure, Ameisensäure und/oder Propionsäure verwendet wird. 5

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbonsäure Essigsäure verwendet wird. 10

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfestigen in Stufe c) entweder durch Behandeln mit einer wäßrigen Härtungslösung, enthaltend entionisiertes Wasser, Ammoniumhydroxid, Calciumacetat und mindestens einen Gerbstoff, oder durch Behandeln mit einer wäßrigen Härtungslösung, enthaltend entionisiertes Wasser, Ammoniumhydroxid und Calciumacetat, und durch anschließende kalte Räucherung durchgeführt wird. 15 20

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als wäßrige Härtungslösung eine Lösung, enthaltend 3 bis 6 Gew.-% 30%iges Ammoniumhydroxid, 2 bis 6 Gew.-% Calciumacetat und 2 bis 5 Gew.-% Gerbstoff verwendet wird. 25

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Gerbstoff Glutardialdehyd, ein Alaun oder ein pflanzlicher Gerbstoff oder Gemisch davon verwendet werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der pflanzliche Gerbstoff aus der Gruppe der Tannine ausgewählt wird. 30

10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Härtungslösung weiterhin Glycerin und Calciumhydroxid enthält. 35

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Härtungslösung weiterhin 5 bis 15 Gew.-% Glycerin und 0,05 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,1 Gew.-%, Calciumhydroxid enthält. 40

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Härtungslösung mit einer Temperatur von nicht mehr als 30°C, vorzugsweise von 0 bis etwa 5°C, verwendet wird. 45

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Weichmacher ein Polyalkohol, vorzugsweise Glycerin, verwendet wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung in Stufe a) eine Temperatur von 0 bis 20°C aufweist. 50

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß als wäßrige Lösung in Stufe a) eine Lösung, enthaltend 21 g bis 100 g der Carbonsäure(n), 100 g bis 300 g Weichmacher und 400 g bis 500 g entionisiertes Wasser, pro 1000 g Casein, verwendet wird. 55

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Casein Caseinpulver, vorzugsweise mit einer Korngröße von 0,1 bis 1 mm, verwendet wird. 60

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß Caseinpulver mit einem Wassergehalt von 10 bis 12% verwendet wird. 65

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie oder der

Folienschlauch in Stufe d) bis zu einem Wassergehalt von 20 bis 25% getrocknet werden.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie während des Trocknens in Stufe d) auf ein Edelstahlband aufgebracht wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie mit einer Wandstärke von 0,1 bis 1 mm und der Folienschlauch mit einer Wandstärke von 0,1 bis 0,3 mm hergestellt wird.

21. Folie oder Folienschlauch aus Casein, erhältlich durch ein Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20.

22. Verwendung der Folie oder des Folienschlauchs aus Casein nach Anspruch 21 als eßbare Darmhülle von Wurstwaren, Verpackungsmaterial für nicht-hygroscopische, pulvrige oder fetthaltige Produkte, sowie für Tabletten und aromahaltige trockene Produkte, bei der Herstellung von Samenbändern und Klebebändern und zur Kaschierung von Papier.

– Leerseite –